

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 septembre 2004 (23.09.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/081094 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 11/08,
3/14, B60K 15/03

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2004/002634

(22) Date de dépôt international : 11 mars 2004 (11.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/03209 14 mars 2003 (14.03.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IN-
ERGY AUTOMOTIVE SYSTEMS RESEARCH (SO-
CIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue de Ransbeek, 310,
B-1120 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEPERS,
Jean-Christophe [BE/BE]; Rue de l'invasion, 14, B-1340
Ottignies (BE). GAZIO, Hervé [BE/BE]; Avenue des
Croix de Guerre, 272, B-1120 Bruxelles (BE).

(74) Mandataires : JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société
Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 2004/081094 A1

(54) Title: METHOD FOR THE RECOVERY OF A VINYL ALCOHOL POLYMER IN SOLUTION

(54) Titre : PROCEDE POUR LA RECUPERATION D'UN POLYMER D'ALCOOL VINYLIQUE EN SOLUTION

(57) Abstract: The invention relates to a method for the recovery of a vinyl alcohol polymer in solution in a solvent, whereby: a) the polymer solution is converted into a gel, b) water is added to the gel obtained, c) the gel is mechanically broken up to give particles of polymer in suspension in a liquid comprising water and the solvent. The invention further relates to particles obtained by said method and a multilayer fuel tank comprising EVOH, produced by said method, in the barrier layer.

(57) Abrégé : Procédé pour la récupération d'un polymère d'alcool vinylique en solution dans un solvant, selon lequel : a) on trans-
forme la solution de polymère en un gel, b) on ajoute de l'eau au gel obtenu, c) on procède à la rupture mécanique du gel pour former
des particules de polymère en suspension dans un liquide comprenant le solvant et l'eau. Particules obtenues selon ce procédé et
réservoir à carburant multicouche comprenant dans la couche barrière l'EVOH obtenu par ce procédé.

Procédé pour la récupération d'un polymère d'alcool vinylique en solution

La présente invention concerne un procédé pour la récupération d'un polymère d'alcool vinylique en solution ainsi que des particules de polymère d'alcool vinylique susceptibles d'être obtenue par ce procédé.

Les polymères d'alcool vinylique sont abondamment utilisés dans des industries telles que le textile, les adhésifs, l'emballage, la papeterie... où leur excellente résistance aux solvants et aux graisses, ainsi que leur propriétés adhésives et barrières sont appréciées. Ces polymères présentent toutefois la particularité d'être solubles dans l'eau, ce qui constitue un inconvénient pour de nombreuses applications (notamment en présence d'humidité) mais constitue par contre un avantage du point de vue de leur recyclage par la voie solvant, des solutions aqueuses peu ou pas polluantes pouvant être utilisées à cet effet. Ces polymères sont généralement fabriqués à partir de polymères d'acétate de vinyle par saponification au moyen de méthanol. A l'issue de cette saponification, on obtient généralement soit une solution soit un gel de polymère, qui sont ensuite traités par des procédés adéquats pour en faire des particules de polymère. En pratique, et notamment dans le cas particulier de l'EVOH (copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé), on préfère éviter la formation de gels car ils compliquent les procédés utilisés pour en faire des granules ou autres particules convenant pour les procédés de mise en œuvre classiques (extrusion, enduction...).

Ainsi, la demande de brevet EP 1179547 divulgue une méthode de traitement des solutions alcooliques d'EVOH évitant la formation de gels et consistant à substituer une partie de l'alcool par de l'eau dans un dispositif adéquat. On obtient ainsi une solution d'EVOH dans un mélange eau/alcool qui est plus facile à traiter par filage (extrusion de joncs dans un bain contenant un mélange eau/alcool). Cette dernière étape du procédé reste malgré tout délicate (la composition du bain devant être maintenue constante) et le produit obtenu nécessite un long temps de séchage. En outre, ce procédé implique d'importantes quantités de liquide, qu'il faut généralement régénérer.

La demanderesse a dès lors tenté une simple récupération de l'EVOH en solution dans des mélanges eau/éthanol par distillation azéotropique de ce dernier (comme décrit dans la demande EP 945481 au nom de SOLVAY). Toutefois, même en procédant sous vide, on assiste à une prise en masse de l'ensemble. Une récupération du polymère par atomisation (comme décrit dans la demande pendante FR 0116070 au nom de SOLVAY) n'a pas davantage

permis de résoudre le problème, une croûte de polymère étant obtenue et non des particules de granulométrie régulière.

La présente invention a dès lors pour objet de fournir un procédé de récupération d'un polymère d'alcool vinylique en solution qui est simple, rapide et permet néanmoins d'obtenir des particules de granulométrie adéquate pour les procédés de mise en œuvre classiques.

A cet effet, la présente invention concerne un procédé de récupération d'un polymère d'alcool vinylique en solution dans un solvant, selon lequel :

- (a) on transforme la solution de polymère en un gel
- (b) on ajoute de l'eau au gel obtenu
- (c) on procède à la rupture mécanique du gel pour former des particules de polymère en suspension dans un liquide comprenant le solvant et l'eau
- (d) on recueille les particules de polymère.

Le polymère d'alcool vinylique dont la récupération est visée par le procédé selon la présente invention est par définition un polymère contenant des unités monomériques de type alcool vinylique. Il s'agit généralement de (co)polymères obtenus par hydrolyse (saponification) partielle voire quasi-totale de polymères contenant des unités monomériques de type acétate de vinyle. Ces polymères (et leurs homologues hydrolysés) peuvent soit être constitués uniquement de monomères alcool vinylique et/ou acétate de vinyle (cas des alcools polyvinyliques (PVA) proprement dits ou des acétates polyvinyliques (PVAc) partiellement hydrolysés) soit comprendre un autre monomère tel que l'éthylène par exemple. Une description complète de ces polymères, de leurs propriétés et modes d'obtention figure notamment dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, dans les chapitres respectifs « Vinyl Acetate Polymers » et « Vinyl Alcohol Polymers ». Il est en général préférable que le polymère ne contienne pas trop de groupements -OH faute de quoi il devient hydrosoluble et le procédé selon la présente invention s'applique alors plus difficilement. Le procédé selon la présente invention a donné de bons résultats dans le cas particulier des résines EVOH. Dans ce cas, la teneur en éthylène est de préférence supérieure ou égale à 20%, voire à 25% pour que le polymère ne soit pas hydrosoluble. En particulier, le procédé selon l'invention donne de bons résultats avec les résines disponibles commercialement et ayant une teneur en éthylène allant de 27 à 44% molaire. Le procédé selon la présente invention s'applique également aux mélanges de

polymères tels que décrits précédemment (PVA, PVAc au moins partiellement hydrolysé, EVOH) en solution.

Le solvant dans lequel le polymère d'alcool vinylique est dissout est en général un liquide ayant un paramètre de solubilité (dont une définition et des valeurs expérimentales figurent dans "Properties of Polymers",
5 D.W. Van Krevelen, Edition de 1990, pp.200-202, ainsi que dans "Polymer Handbook", J. Brandrup and E.H. Immergut, John Wiley & Sons Editors, Second Edition, p.IV-337 à IV-359) voisin du paramètre de solubilité du polymère et/ou ayant des fonctions susceptibles de créer des liens hydrogène avec les fonctions
10 alcools du polymère (alcools principalement : voir "Polymer Handbook", J. Brandrup and E.H. Immergut, J. Wiley & Sons Editors, Fourth Edition, p.VII-683, Table 1 : Strongly hydrogen bonded solvents). Il est entendu que par solvant, on entend aussi bien une substance simple qu'un mélange de substances. Le solvant comprend de préférence un alcool et en particulier, un alcool ayant un
15 paramètre de solubilité voisin de 20 (méthanol, éthanol, propanol...). En particulier, l'éthanol donne de bons résultats, et ce plus particulièrement encore lorsque le polymère est l'EVOH. Les mélanges eau/alcool sont généralement préférés et en particulier, avec des alcools ayant un paramètre de solubilité voisin de 20. Le mélange eau/éthanol donne souvent de bons résultats (notamment dans
20 le cas de l'EVOH) et est souvent utilisé pour des raisons de toxicité notamment. La dissolution de l'EVOH dans un mélange eau/éthanol ayant une teneur en éthanol de 30 à 70% en poids donne de bons résultats ; elle est toutefois plus rapide pour une teneur en éthanol de 50 à 60% environ.

Le procédé selon la présente invention s'applique avantageusement à une
25 solution de polymère d'alcool vinylique chauffée au-delà de la température ambiante, par exemple à 60°C. A cette température, la concentration peut être supérieure ou égale à 5% en poids (par rapport au poids total de solution), voire à 10%. Toutefois, on ne dépassera avantageusement pas 30% en poids, voire 20%.

Dans le procédé selon la présente invention, la solution de polymère est
30 transformée en un gel, c.à.d. en un solide élastique où les molécules de polymère constituent un réseau avec des points d'enchevêtrement. Contrairement au cas des polymères réticulés, ces points d'enchevêtrement sont des liaisons d'origine physique et non chimique, et donc, simplement des endroits de plus forte concentration en polymère. La formation d'un gel, qui s'apparente à un
35 phénomène de cristallisation (et comprend donc une étape de germination et une étape de croissance), peut être induite par une diminution de température et/ou

ajout d'un non solvant. Une diminution de la température donne de bons résultats. Toutefois, en général, on évitera de descendre en dessous de 0°C car les gels obtenus sont alors trop élastiques pour être brisés mécaniquement. L'adjonction d'un agent d'ensemencement à la solution avant ou pendant la formation du gel permet d'augmenter sa vitesse de formation et permet également d'éviter un refroidissement excessif, souvent non désiré pour des raisons économiques. Comme exemples d'agents d'ensemencement, on peut citer de la poudre de polymère (par exemple de même nature que celui à récupérer), du carbonate de calcium précipité ... L'homme du métier veillera à optimiser la température de prise en gel et le type de germination (ensemencement) pour obtenir la morphologie de grain et la durée de procédé désirées.

Dans le procédé selon l'invention, pendant l'étape (b), le gel obtenu est additionné d'eau. Il est ensuite, au cours de l'étape (c), rompu mécaniquement, c'est-à-dire transformé en une suspension de particules de polymère par tout moyen et/ou dispositif adéquat tel qu'un broyeur ou un agitateur. En particulier, l'utilisation d'un agitateur de morphologie adéquate et tournant à une vitesse appropriée (facteurs aisément déterminables par l'homme de l'art) donne de bons résultats.

A l'issue de l'étape (c), on est en présence d'une dispersion de particules de polymère dans un liquide comprenant le solvant et de l'eau. On peut alors séparer les particules de polymère de ce mélange par tout moyen approprié (évaporation, centrifugation...). Toutefois, afin de recueillir des particules de polymère exemptes de solvant, on peut, lorsque cela est possible, procéder à une distillation (de préférence azéotropique) du mélange eau/solvant jusqu'à le rendre substantiellement exempt de solvant. Une telle méthode convient bien dans le cas des mélanges eau/alcool et en particulier, dans le cas du mélange eau/éthanol. Par conséquent, selon une variante avantageuse du procédé selon l'invention, à l'issue de l'étape (c), le liquide est un mélange eau/alcool dont on élimine l'alcool par distillation azéotropique. Afin de limiter la dégradation thermique et/ou la prise en masse du polymère, on veillera dans certains cas (comme avec l'EVOH par exemple) à effectuer cette distillation sous vide (c'est-à-dire à une pression inférieure à la pression atmosphérique, voire inférieure ou égale à 300 mbar) afin de pouvoir en réduire la température. Dans le cas de l'EVOH, on assiste notamment à une prise en masse à partir de 67°C ; aussi, en pratique, on veillera à ce que la température soit inférieure ou égale à 65°C. Quant à la pression, elle sera avantageusement inférieure ou égale à 250 mbar. On recueille alors des particules d'EVOH en suspension dans de l'eau. Ces particules et l'eau peuvent alors être séparées par

tout moyen approprié (centrifugation et/ou séchage...). Alternativement, la dispersion peut être utilisée telle quelle dans des applications d'enduction par exemple.

5 Lors de la distillation azéotropique susmentionnée, on travaille de préférence sous agitation et à un taux de cisaillement adapté à la taille de grains désirée. La demanderesse a en effet constaté que le fait de travailler sous agitation permet de réduire la taille des grains vraisemblablement par inhibition de l'agglomération entre particules primaires.

10 Le procédé selon la présente invention peut être intégré à tout procédé impliquant la récupération d'un polymère d'alcool vinylique à partir d'une solution. En particulier, il peut faire partie d'un procédé de recyclage de tels polymères.

15 Ainsi, selon une variante préférée, le procédé selon la présente invention est appliqué à une solution de polymère obtenue en déchiquetant au moins un article comprenant au moins un polymère d'alcool vinylique (tel que l'EVOH) en des fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions et en mettant les fragments d'article en contact avec un solvant capable de dissoudre le polymère mais pas les éventuels autres
20 constituants de l'article. Un mélange eau/alcool, et en particulier, eau/éthanol donne de bons résultats. Selon cette variante de l'invention, la solution de polymère est d'abord, si nécessaire, débarrassée de ces autres constituants (moyennant filtration par exemple) avant d'être transformée en gel.

Un tel procédé de recyclage peut être continu ou discontinu (par batch). Il est de préférence continu.

25 Un avantage important du procédé selon cette variante de l'invention est qu'il peut dans la plupart des cas fonctionner en boucle fermée, sans générer de rejets. En effet, le mélange eau/solvant recueilli lors de la récupération des particules de polymère peut être recyclé à l'étape de dissolution du polymère et/ou de rupture du gel moyennant optimisation des flux.

30 Un cas intéressant auquel le procédé selon l'invention peut s'appliquer est celui du recyclage de réservoirs à carburant à base de HDPE (polyéthylène haute densité) ayant une couche d'EVOH et, plus particulièrement, de déchets issus de la fabrication de tels réservoirs à carburant par coextrusion-soufflage. En effet, ces déchets (ou « flash ») sont actuellement réutilisés tels quels dans une des
35 couches du réservoir ou soumis à un traitement préalable par triboélectricité, moyennant élimination de la fraction riche en EVOH. Or, cette fraction contient

de l'ordre de 25% en EVOH qu'il serait intéressant de pouvoir récupérer pour des raisons économiques évidentes. Cette récupération peut se faire en utilisant le procédé décrit ci avant, c'ad en opérant la dissolution sélective de l'EVOH et en traitant cette solution par le procédé décrit ci avant. Par conséquent, selon une
5 variante particulièrement intéressante, le procédé selon la présente invention concerne un procédé de recyclage de déchets de réservoirs à carburant comprenant de l'HDPE et de l'EVOH, selon lequel :

- (a) on soumet les déchets à un traitement triboélectrique pour obtenir une fraction pauvre en EVOH et une fraction plus riche en EVOH
- 10 (b) on sépare les 2 fractions obtenues à l'étape (a)
- (c) on met la fraction riche en EVOH en contact avec un mélange eau/éthanol et on dissout au moins partiellement l'EVOH dans ce mélange
- (d) on filtre la solution pour en éliminer le HDPE et éventuellement l'EVOH et les autres constituants non dissous.
- 15 (e) on transforme la solution en gel
- (f) on ajoute de l'eau au gel obtenu
- (g) on procède à la rupture mécanique du gel pour former des particules d'EVOH en suspension dans un mélange eau/éthanol
- (h) on évapore l'éthanol par distillation azeotropique sous vide pour obtenir
20 une suspension de particules d'EVOH dans de l'eau
- (i) on recueille les particules d'EVOH.

Dans ce procédé, on appliquera de préférence certaines variantes avantageuses décrites ci avant. Ainsi, on peut veiller à ce que le solvant utilisé soit un mélange éthanol/eau ayant une teneur en éthanol de 30 à 70% en poids.
25 On peut également, au cours de l'étape (h), procéder à la distillation azeotropique à 65°C et sous 250 mbar. Enfin, au cours de l'étape (i), la suspension d'EVOH dans de l'eau peut être soumise à une centrifugation suivie d'un séchage.

Le procédé selon la présente invention permet d'obtenir une poudre très fine et régulière formée de particules de polymère d'alcool vinylique. Afin de
30 caractériser la granulométrie (c'ad la distribution de la taille des particules) de la poudre obtenue et de mettre en évidence la régularité de la forme des particules, on exprime la taille des particules par le « diamètre équivalent » qu'aurait une sphère théorique se comportant de la même manière que la particule considérée. On parle de « sphère équivalente ». La distribution des diamètres équivalents de ces sphères
35 est ajustée sur des lois théoriques (p.ex. la loi de distribution normale ou de Gauss). La finesse est caractérisée par un paramètre de position (p.ex. le diamètre

médian ou le diamètre moyen) et l'hétérogénéité granulométrique par un paramètre de dispersion (p.ex. l'étendue (appelée « span ») ou l'écart-type).

On définit le span à partir de la courbe de distribution des diamètres équivalents, comme

5

$$span = \frac{D(0,9) - D(0,1)}{D(0,5)}$$

où $D(0,9)$ = diamètre de l'échantillon pour lequel 90% de l'échantillon se trouve en dessous de ce diamètre

10 $D(0,1)$ = diamètre de l'échantillon pour lequel 10% de l'échantillon se trouve en dessous de ce diamètre

$D(0,5)$ = diamètre correspond à la médiane de la distribution.

Le numérateur dans l'expression du span est appelé « intervalle interpourcentile ». Ce paramètre peut aussi être utilisé pour caractériser la dispersion de la distribution des diamètres équivalents.

15 Selon l'invention les particules obtenues ont leur plus grande dimension inférieure ou égale à 100 μm , et de préférence, inférieure ou égale à 70 μm . Cette dimension est toutefois généralement supérieure ou égale à 1 μm , voire à 5 μm . Par « plus grande dimension », on entend désigner la longueur dans le cas de particules filiformes ou oblongues, et le diamètre le plus gros dans le cas de
20 particules substantiellement sphériques. Comme expliqué précédemment, la taille des particules peut être influencée par la présence d'une agitation lors de l'étape d'évaporation (distillation azéotropique) du solvant.

Le procédé décrit ci-dessus permet d'obtenir des particules ayant un diamètre équivalent de préférence inférieur ou égal à 100 μm et, en particulier,
25 inférieur ou égal à 70 μm .

Généralement, les particules de polymère obtenues par le procédé décrit ci-dessus ont en outre une dispersion granulométrique étroite. De préférence le span est inférieur à 5 et de manière plus préférée encore il est inférieur à 3.

De telles particules peuvent être utilisées telles quelles dans certaines
30 applications telles que l'enduction. Alternativement, ces particules peuvent être granulées en extrudeuse ou, de manière plus avantageuse, frittées de manière à éviter le vieillissement thermique du polymère.

L'invention porte aussi sur un réservoir à carburant multicouche comprenant dans la couche barrière l'EVOH obtenu par le procédé décrit ci-
35 dessus.

La présente invention est illustrée de manière non limitative par les exemples et contre-exemples suivants.

Exemple 1

Des déchets de production de réservoirs à essence contenant environ 25% en poids d'EVOH (EVAL® F 101A) et 75% en poids de HDPE (ELTEX® RSB 714 de SOLVAY) ont été mis en contact avec un mélange éthanol/eau 70/30 en poids à 60°C et ce jusqu'à obtenir une solution contenant environ 10% en poids d'EVOH, soit durant 45 min. Cette solution a été refroidie à 5°C durant 90 min pour provoquer la formation d'un gel. Ce gel a ensuite été additionné de 120 g d'eau et a été rompu mécaniquement en utilisant un agitateur à contre pales tournant à la vitesse de 300 tours/min. La suspension de particules obtenues a été portée à 60°C et évaporée sous 250 mbar jusqu'à évaporation complète de l'éthanol, pour laisser subsister une suspension de particules d'EVOH dans de l'eau. Cette suspension a été centrifugée et les particules substantiellement sphériques recueillies ont été séchées dans une étuve durant 24h, sous vide, à 60°C. Le span mesuré pour la distribution granulométrique était de 1.45, correspondant à un diamètre médian de 53 µm et un intervalle interpourcentile de 77 µm.

Exemple 2

L'exemple 1 a été répété mais en changeant les conditions d'évaporation de l'éthanol : celle-ci a été faite à 55°C, sous 150 mbar et avec une vitesse de rotation de l'agitateur de 900 tours/min. On a alors obtenu des particules (amas) que l'on a soumises à l'action d'ultrasons. Avant l'application des ultrasons, la première distribution correspondait à un span de 2.64 (diamètre médian = 15.07 µm ; intervalle interpourcentile = 39.75 µm). Après l'application des ultrasons, la deuxième distribution correspondait à un span de 1.97 (diamètre médian = 5.29 µm ; intervalle interpourcentile = 10.43 µm). On observe une réduction de la dispersion granulométrique.

Exemple comparatif 3

Une solution d'EVOH dans un mélange éthanol/eau a été obtenue comme à l'exemple 1. Toutefois, elle a directement été soumise à l'évaporation de l'éthanol au lieu de la transformer en gel auparavant. Au fur et à mesure de l'évaporation de l'éthanol, on a assisté à la prise en masse de la solution pour former un bloc d'EVOH gorgé de solvant.

Exemple comparatif 4

Une solution à 5% d'EVOH (dans un mélange éthanol/eau à 70/30) a été obtenue selon une voie identique à celle de l'exemple 1 et a été soumise à une atomisation à une température d'environ 65°C et sous une pression d'environ 250 mbar. Pour ce faire, la solution chaude a été injectée via un atomiseur dans le haut d'une chambre d'atomisation et de la vapeur d'eau a été injectée par le bas. Une croûte d'EVOH collant a été recueillie. Diverses pressions et températures inférieures ont été testées, ainsi que divers débits de vapeur, compositions de solvants et concentrations en EVOH, sans influence significative sur la morphologie de l'EVOH recueilli.

Exemple comparatif 5

Une solution à 30% d'EVOH (dans un mélange éthanol/eau à 70/30) a été obtenue selon une voie identique à celle de l'exemple 1 et a été soumise à un filage dans un bain contenant de l'eau et porté à une température de 4°C. Un fil de diamètre 2.5 mm a été obtenu, qui était trop élastique pour être granulé. On l'a donc soumis à un séchage (de 24h à 60°C sous vide) mais il est alors devenu trop cassant pour le granuler.

REVENDICATIONS

1 – Procédé pour la récupération d'au moins un polymère d'alcool vinylique en solution dans un solvant, selon lequel :

- (a) on transforme la solution en un gel
- 5 (b) on ajoute de l'eau au gel obtenu
- (c) on procède à la rupture mécanique du gel pour former des particules de polymère en suspension dans un liquide comprenant le solvant et l'eau.

2 – Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le solvant est un mélange eau/alcool.

- 10 3 – Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le polymère est l'EVOH et l'alcool est l'éthanol.

4 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la formation du gel est induite par une diminution de la température.

- 15 5 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un agent d'ensemencement est ajouté à la solution avant ou pendant la formation du gel.

6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel à l'issue de l'étape (c), le liquide est un mélange eau/alcool dont on élimine l'alcool par distillation azéotropique.

- 20 7 – Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la distillation azéotropique a lieu sous agitation.

- 8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, appliqué à une solution de polymère obtenue en déchiquetant au moins un article comprenant au moins un polymère d'alcool vinylique en des fragments d'une
25 dimension moyenne de 1 cm à 50 cm au cas où il excéderait ces dimensions et en mettant les fragments d'article en contact avec un solvant capable de dissoudre le polymère d'alcool vinylique mais pas les éventuels autres constituants de l'article.

- 9 – Procédé selon la revendication précédente, appliqué au recyclage de
30 déchets de réservoirs à carburant comprenant de l'HDPE et de l'EVOH, selon

- 11 -

lequel :

- (a) on soumet les déchets à un traitement triboélectrique pour obtenir une fraction pauvre en EVOH et une fraction plus riche en EVOH
- (b) on sépare les 2 fractions obtenues à l'étape (a)
- 5 (c) on met la fraction riche en EVOH en contact avec un mélange eau/éthanol et on dissout au moins partiellement l'EVOH dans ce mélange
- (d) on filtre la solution pour en éliminer le HDPE et éventuellement l'EVOH et les autres constituants non dissous
- (e) on transforme la solution en gel
- 10 (f) on ajoute de l'eau au gel obtenu
- (g) on procède à la rupture mécanique du gel pour former des particules d'EVOH en suspension dans un mélange eau/éthanol
- (h) on évapore l'éthanol par distillation azéotropique sous vide pour obtenir une suspension de particules d'EVOH dans de l'eau
- 15 (i) on recueille les particules d'EVOH.

10 – Particules de polymère d'alcool vinylique susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes et ayant leur plus grande dimension inférieure ou égale à 100 µm.

11 – Particules selon la revendication 10, ayant un span inférieur à 3.

- 20 12 – Particules de polymère d'alcool vinylique susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et ayant leur diamètre équivalent inférieur ou égal à 100 µm.

13 – Réservoir à carburant multicouche comprenant dans la couche barrière l'EVOH du procédé décrit selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J11/08 C08J3/14 B60K15/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08J B60K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 39 00 945 A (MUELLER SCHULTE DETLEF DR) 19 July 1990 (1990-07-19) abstract; claims	10, 12
A	example 1	1-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 196800 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1968-77331P XP002262067 & JP 42 000947 A (KURASHIKI RAYON CO) 18 January 1967 (1967-01-18) abstract	10
X	EP 1 122 113 A (TI GROUP AUTOMOTIVE SYSTEMS TE) 8 August 2001 (2001-08-08) claim 1	13
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2004

Date of mailing of the international search report

07/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002634

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 225 185 A (KURARAY CO) 24 July 2002 (2002-07-24) abstract; examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/002634

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3900945	A	19-07-1990	DE 3900945 A1	19-07-1990
JP 42000947	A		NONE	
EP 1122113	A	08-08-2001	EP 1122113 A1	08-08-2001
			US 2002051856 A1	02-05-2002
EP 1225185	A	24-07-2002	EP 1225185 A2	24-07-2002
			JP 2002284811 A	03-10-2002
			TW 546314 B	11-08-2003
			US 2002100997 A1	01-08-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP2004/002634

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08J11/08 C08J3/14 B60K15/03

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08J B60K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 39 00 945 A (MUELLER SCHULTE DETLEF DR) 19 juillet 1990 (1990-07-19) abrégé; revendications	10, 12
A	exemple 1	1-9
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 196800 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1968-77331P XP002262067 & JP 42 000947 A (KURASHIKI RAYON CO) 18 janvier 1967 (1967-01-18) abrégé	10
X	----- EP 1 122 113 A (TI GROUP AUTOMOTIVE SYSTEMS TE) 8 août 2001 (2001-08-08) revendication 1	13
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/07/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fischer, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP2004/002634

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 1 225 185 A (KURARAY CO) 24 juillet 2002 (2002-07-24) abrégé; exemples</p> <p>-----</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/EP2004/002634

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 3900945	A	19-07-1990	DE 3900945 A1	19-07-1990
JP 42000947	A		AUCUN	
EP 1122113	A	08-08-2001	EP 1122113 A1	08-08-2001
			US 2002051856 A1	02-05-2002
EP 1225185	A	24-07-2002	EP 1225185 A2	24-07-2002
			JP 2002284811 A	03-10-2002
			TW 546314 B	11-08-2003
			US 2002100997 A1	01-08-2002